

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年6月19日 (19.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/050037 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 13/02, B01J 19/08, H01T 23/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12959

(22) 国際出願日: 2002年12月11日 (11.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-377293
2001年12月11日 (11.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 株式会社 Oxy Japan (OXY JAPAN COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒107-0052 東京都港区赤坂2丁目8番14号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野 秀雄 (HOSONO, Hideo) [JP/JP]; 神奈川県大和市下鶴間 2786-4-212 Kanagawa (JP). 林 克郎 (HAYASHI, Katsuro) [JP/JP]; 〒213-0004 神奈川県川崎市高津区諏訪 1-9-23-11205 Kanagawa (JP). 平野 正浩 (HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒156-0043 東京都世田谷区松原 5-5-6 Tokyo

(JP). 定方正毅 (SADAKATA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒166-0003 東京都杉並区高円寺南 2-3 1-2 4 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 米澤 明, 外 (YONEZAWA, Akira et al.); 〒110-0005 東京都台東区上野 3丁目16番3号 上野鈴木ビル7階 梓特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

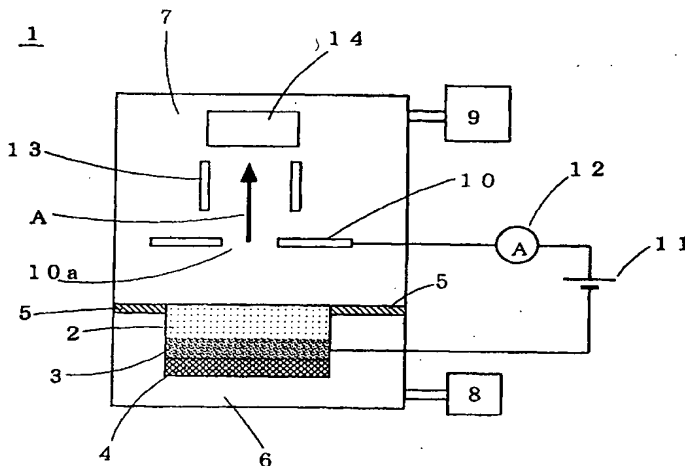
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVELY-CHARGED OXYGEN ATOM PRODUCING METHOD AND PRODUCING APPARATUS

(54) 発明の名称: 負電荷酸素原子の製造方法および製造装置



(57) Abstract: A cathode (3) and heating means (4) are provided on one side of a member (2) made of a calcium-aluminum composite oxide. An anode (10) is provided on the opposite side to that where the cathode is provided. A voltage is applied between the anode and cathode while supplying oxygen to the cathode side, and negatively-charged oxygen atoms O⁻ (A) are extracted from the anode side. Without needing great discharge energy, negatively-charged oxygen atoms can be efficiently produced and used for, for example, oxidation and formation of a silicon oxide film in a semiconductor manufacturing process.

[続葉有]



(57) 要約:

カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材（２）の一方の面に陰極（３）及び加熱手段（４）を配置し、陰極を配置した面とは反対側に陽極（１０）を配置し、陰極側に酸素を供給し陰極と陽極との間に電圧を印加して、陽極側から負電荷酸素原子 O^- （Ａ）を取り出す。大きな放電エネルギーを必要とせずに、負電荷酸素原子の効率的な製造が可能であり、各種の酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜の製造等に使用できる。

- 1 -
明 細 書

負電荷酸素原子の製造方法および製造装置

背 景 技 術

本発明は、負電荷酸素原子の製造方法および該製造方法に用いられる負電荷酸素原子の製造装置に関する。負電荷酸素原子は、 O^- で表され、例えば気体中での酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜の製造等、いちご等の果実の防かび、まぐろなどの魚介類の鮮度保持などの各種の分野において使用可能な極めて有用なものである。

負電荷酸素原子の製造方法としては、放電などによって発生した酸素原子に低エネルギー電子を付着させることにより、負電荷酸素原子を製造する方法が知られている。しかしながら、かかる方法には、放電を生じさせるために高真空を必要とするとともに、エネルギー面で問題点があった。

また、酸素ガス中で放電を行うことにより、オゾンが発生させ、発生したオゾンに紫外線を照射することにより、低エネルギー電子が酸素に付着した負電荷酸素原子を発生させる方法が知られている（JP 6 2 2 3 7 7 3 3 A）。しかしながら、かかる方法には、オゾン発生に多量の放電エネルギーを必要とするという問題点があった。

本発明は、高真空や放電エネルギーを必要とせずに、効率的に負電荷酸素原子を製造する製造方法および製造装置を提供するものである。

20

発明の開示

本発明は、負電荷酸素原子の製造方法において、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材の一方の面に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には、陽極を配置し、陰極側には、酸素を供給して陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造方法である。

200℃ないし1000℃の温度に加熱しながら電圧を印加する前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの

混合物を焼成して製造したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを 1300℃ないし1450℃の焼成温度で焼成したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

- 5 また、酸素ガス分圧が10kPa以上、水蒸気分圧が 10^{-3} Pa以下の乾燥酸素雰囲気中で焼成したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7である前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

- また、負電荷酸素原子の製造装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成
10 室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けた負電荷酸素
15 原子の製造装置である。

陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて配置された前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

- カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対
20 側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて導電性の被処理物を陽極に代えて配置し、導電性の被処理物と陰極との間に通電する負電荷酸素原子の製造装置である。

- 陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に密着した間隔保持部材上に設けた前記の負電荷酸素原子の製造装置
25 である。

陽極と負電荷酸素原子による被処理物との間に、制御電極を配置した前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造した前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が 1 2 : 7 である前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

また、負電荷酸素原子による処理装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けるとともに、陽極の陰極とは反対側には、被処理物を配置した負電荷酸素原子による処理装置である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、カルシウムアルミニウム複合酸化物の代表的な構造体である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{C}12\text{A}7$) の結晶構造を示す。

第 2 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を説明する図である。

第 3 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第 4 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた半導体装置の製造装置の一例を説明する図である。

第 5 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第 6 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた処理装置の一例を説明する図である。

第 7 図は、質量分析の結果を説明する図である。

第 8 図は、X線光電子分光分析結果を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる層に陰極を配置し、他方の電極を陰極を配置した側とは反対面に、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる層から間隔を設けた空間に配置した陽極との間に比較的低い電圧を印加

することによって、従来、必要とされていた多大な放電エネルギーを必要とせず
に、負電荷酸素原子を製造することができることを見出したものである。

すなわち、カルシウムアルミニウム複合酸化物は、電圧を印加した際に、驚く
べきことに、その内部から外部空間に負電荷酸素原子を放出するという優れた効
5 果を発現するものである。

カルシウムアルミニウム複合酸化物に電圧を印加した際に負電荷酸素原子を放
出する理由は定かではないが、以下に推察される。

第1図に、カルシウムアルミニウム複合酸化物の代表的な構造体である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{C}12\text{A}7$) の結晶構造を示す。

10 $\text{C}12\text{A}7$ の結晶構造内には、雰囲気中に含まれている酸素が取り込まれてお
り、その酸素が内部に存在しているフリー酸素と反応し、一対の O^{2-} イオンと O^-
イオンとに変換されている。

$\text{C}12\text{A}7$ に電圧を印加した際には、 O^- イオンは、結晶の格子間を通過する
ことができるので、 O^- イオンとして放出されるが、それよりも大きい径を有す
15 る O^{2-} イオンは放出されないものと考えられる。

カルシウムアルミニウム複合酸化物の製造は、カルシウム源とアルミニウム源
とを酸化雰囲気で製造することができるが、焼成時に気体として逃散して、焼成
物に残留しない元素を含有する化合物であれば、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物、
酸化物等の各種の材料を用いて製造することができるが、炭酸カルシウムと酸化
20 アルミニウムとの混合物を原料とすることが好ましい。

炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いる場合について説明すると、炭酸カ
ルシウムと酸化アルミニウムとの混合割合は、両者のモル比が $12/7$ となるよ
うに調整することが好ましい。

また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物の焼成は、酸素分圧、お
25 よび水蒸気分圧を調整した雰囲気で行うことが好ましく、酸素分圧 10.1 kPa
以上の条件で行うことが好ましく、酸素とともに、アルゴン等の不活性気体を
含有した雰囲気であっても良い。

酸素分圧が不十分であると、カルシウムアルミニウム複合酸化物の生成反応過
程において結晶構造体中に取り込まれる酸素の量が少なくなり、負電荷酸素原子

の製造効率が低下する。

また、水蒸気分圧は101Pa以下の乾燥酸素雰囲気で行うことが好ましく、10Pa以下とすることがより好ましい。

酸素雰囲気中に水分が多量に存在している場合、焼成時にその水分中から生じたOH⁻イオンが焼成体内に取り込まれ、結晶構造内部に酸素が効率よく取り込まれなくなる。

また、酸素含有雰囲気としては、空気、酸素と窒素、アルゴンガスなどの不活性気体との混合気体等を用いることができるが、高純度の酸素または酸素と不活性気体との混合気体を用いることが高純度の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムからなる複合酸化物を調製する上で好ましい。

また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの焼成温度は、1200℃以上であることが好ましく、1300～1450℃であることがより好ましい。

焼成時間は、4～8時間が好ましく、5～7時間とすることがより好ましい。

また、本発明のカルシウムアルミニウム複合酸化物は、所望の形状に成形して自己支持可能な部材を形成しても、あるいは多孔性を有する耐熱性の基体上にカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成を行っても良い。

カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材あるいはカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成は、粉体を成形した成形体、あるいは塗布層を焼成によって形成する方法や、プラズマ溶射、スパッタリング等の原材料の酸化物の組成を変質しない成膜法によって支持体上に形成しても良い。

自己支持可能な部材を形成する場合、あるいは多孔性を有する耐熱性の基体上にカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成を行う場合のいずれの場合にも、気体が透過することがない緻密な部材、あるいは緻密な層を形成することが好ましい。

また、焼成によって成形体等を形成する場合には、カルシウムアルミニウム複合酸化物に結合剤等を混合すると、負電荷酸素原子の発生に悪影響を及ぼすことがあるので、結合剤を混合することなく、成形の後に焼成することが好ましい。このためには、カルシウムアルミニウム複合酸化物を、プレス成形、HIP成形

等によって加圧下において成形した後に焼成することが好ましい。

焼成は、1200℃以上、好ましくは1300～1450℃の温度に加熱して行うことが好ましい。また、焼成時間は、4～8時間が好ましく、より好ましくは5～7時間である。

- 5 また、成形によって形成する焼成体の形状、および大きさは、適用すべき用途に応じて任意の形状、あるいは大きさとする事ができるが、得られた成形体の気体の透過度、焼成体に加わる圧力を考慮して形状、構造を決定することが好ましい。

本発明の負電荷酸素原子の製造装置を図面に基づいて説明する。

- 10 第2図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を説明する図である。

本発明の負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体2を有しており、焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって、酸素供給室6と、負電荷酸素原子生成室7とに分離されている。

- 15 酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。

また、負電荷酸素原子生成室7には、焼成体2から間隔を設けて陽極10が配置され、陰極3と陽極10の間を電圧を印加する電源11が設けられており、両電極間に流れる電流を測定する電流計12が結合されている。

- 20 また、負電荷酸素原子生成室7には、負電荷酸素原子を制御する四重極13およびターゲット14が設けられている。

以下に、主な構成部材について説明する。

- 焼成体2の表面に配置される陰極3には、焼成体に通電することが可能な材料であれば各種の材料を用いることができるが、陰極3は酸素供給室6に配置され
25 ているので、酸素雰囲気において加熱した場合に、酸化、あるいは腐蝕等を起こさない金属、導電性金属酸化物等の導電性物質を用いることが好ましく、金、白金等の貴金属、ニッケル、スズ等の材料が好ましく、とくに金、白金が好ましい。

陰極3を焼成体2の表面に形成する方法としては、電極用の金属、導電性物質

を含有した導電性組成物を焼成体に塗布する方法、電極用の金属をスパッタリング、化学気相蒸着法（CVD）等の真空成膜法によって形成する方法、網状の金属を焼成体に接着する方法などが挙げられる。これらのなかでも焼成体に導電性組成物を塗布して塗布する方法は、任意の位置に電極を形成させることができるという利点がある。

また、酸素は、焼成体の表面に設けた金属電極に吸着し、酸素イオンを生成して焼成体中へと導入されるものと考えられる。したがって、焼成体の表面に設ける電極としては、酸素の吸着およびイオン化に有利に作用する白金等の貴金属が好ましい。

- 10 陰極の厚さは、強度、取り扱い易さの点からは、0.1～50 μm 、好ましくは0.5～10 μm 程度である。

また、焼成体2の加熱手段4は、第1図に示したように、ヒーター等の加熱手段を焼成体に接して設ける方法に限らず、赤外線ランプ、高周波加熱装置などによって距離を設けて加熱手段が配置されたものでも良い。

- 15 また、陽極10には、酸素に対して安定なステンレス鋼等の合金、金、白金、等の貴金属、ニッケル等の金属などが挙げられるが、これらの中では、取り扱いが容易で耐久性が大きな、ステンレス鋼（例えば、SUS304、SUS430など）が好ましく、棒状体、網状体、網状体、平板、あるいは第1図に示すように中央に開口部10aを有した平板等の形状のものを用いることができる。

- 20 また、これらの導電性を有しない部材に、これらの金属を例えば、スパッタリング、化学蒸着等によって成膜したものであっても良い。

焼成体2と陽極10との電極間距離は、発生した負電荷酸素原子を有効利用しうるようにするとともに、低電圧での負電荷酸素原子を発生させる観点から、5～100 mm、好ましくは10～50 mm、より好ましくは10～30 mmであることが望ましい。

負電荷酸素原子の製造は、負電荷酸素原子生成室7に接続した減圧装置9によって、負電荷酸素原子生成室7内部を減圧して、生成した負電荷酸素原子が空気中の水分等と衝突して消失しないようにした後に行う。

酸素供給室6に酸素を供給した状態で、加熱手段4によって焼成体を加熱する

とともに、電源 11 から陰極 3 と陽極 10 に通電をすることによって、負電荷酸素原子 A が連続的に発生し、負電荷酸素原子生成室内に設けたターゲット 14 に到達する。

また、負電荷酸素原子生成装置において、負電荷酸素原子の生成を確認する場合 5 には、0.13 Pa 以下の真空中とし、ターゲット 14 に、二次電子倍增管 (SEM) を用いて検出することができる。

また、シリコンウエハ等の基板上に酸化膜を形成する場合には、ターゲット位置にシリコンウエハ等を配置することができる。

また、負電荷酸素原子生成装置内部にヘリウム、アルゴン等の希ガスによって満たす場合には、生成した負電荷酸素原子の反応による消失を防止することも可能であり、その場合には、減圧状態である。

ターゲット 14 が設置される位置は、負電荷酸素原子が十分に到達しうる位置であれば良く、焼成体から 100 mm、好ましくは 5 ~ 50 mm であることが望ましい。

15 また、陰極と陽極との電位差は、10 ~ 2000 V/cm、好ましくは 10 ~ 1000 V/cm、より好ましくは 1 ~ 500 V/cm であることが望ましい。1 V/cm よりも低い場合には発生効率が低く、2000 V/cm よりも高い場合には、焼成体あるいは電極への損傷を生じる場合がある。

また、電圧の印加用の電源としては、電池、整流されたもの等の任意のものを 20 用いることができる。

また、焼成体は、200 ~ 1000 °C に加熱することが好ましく、より好ましくは 500 ~ 800 °C であり、100 °C よりも低い場合には発生効率が不十分であり、1000 °C よりも高い場合には、特別な耐熱性の材料を使用することが必要であり好ましくない。

25 また、本発明の負電荷酸素原子の製造装置においては、電圧の印加を中止することにより、負電荷酸素原子の発生を停止させることができる。したがって、電源のオン・オフ操作により、負電荷酸素原子の発生・停止を容易に操作することができる。さらに、本発明によれば、陽極と陰極との間に印加される電圧を調整することにより、負電荷酸素原子の発生量を適宜調整することができる。

また、両電極間に電圧を印加する間、負電荷酸素原子を発生させるための原料である酸素は空気をはじめとして酸素供給手段から供給されるため、負電荷酸素原子が連続して発生する。

第3図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第3図に示す負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる中空焼成体2aを備えており、中空焼成体2aの内面に陰極3が配置されるとともに、外面には加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、中空焼成体2aの内部に負電荷酸素原子生成室7と、その内面の酸素供給室6に分離されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。

また、負電荷酸素原子生成室7の上部に焼成体2から間隔を設けて陽極10が配置されており、陽極10には開口10aが設けられている。また、陰極3と陽極10の間に電圧を印加する電源11が設けられており、通過電流を測定する電流計12が配置されている。

第3図に示す負電荷酸素原子の製造装置においては、第2図に示した装置と同様に動作をして、負電荷酸素原子を発生する。

第4図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた半導体装置の処理装置の一例を説明する図である。

半導体装置の処理装置20は、処理槽21の上部に負電荷酸素原子の製造装置1を備えており、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体2の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって酸素供給室6と処理槽21とに分離されている。

酸素供給室6には、酸素供給手段8が接続されており、処理槽21には、減圧装置9が接続されている。

処理槽21内部には、導電性のある基板載置台22が設けられ、基板載置台上には、半導体基板23が載置されており、基板載置台には、電源の正極側に結合されて電圧が印加される。

処理槽21が減圧装置9によって所定の減圧度に達した後に、焼成体2を加熱

するとともに、酸素供給室 6 に酸素を供給した状態で、陰極と陽極として作用する基板載置台に電圧を印加することによって、負電荷酸素原子 A が発生し半導体基板 2 3 に到達して、半導体基板に対し酸化処理を行うことができる。

負電荷酸素原子は、その照射量を調整することによって、微細な加工手段として利用したり、あるいは半導体基板の全面にわたる処理のいずれにも適用することができる。

例えば、負電荷酸素原子 A を発生させることによってシリコン等を酸化して、酸化膜を形成する処理が挙げられる。

本発明の負電荷酸素原子の発生装置 1 は、カルシウムアルミニウム複合酸化物 10 に印加する電圧を変化させることによって、負電荷酸素原子の発生量を大きく変化させることが可能であるのにより、ナノメートル単位の膜厚の酸化膜のように極薄い膜厚の酸化膜から膜厚の厚い酸化膜まで任意に形成することができる。

また、本発明の負電荷酸素原子の発生装置 1 は、大きな酸化力を有しており、半導体基板上に形成したレジストを分解除去するアッシング工程においても利用することができる。

従来、アッシング工程においてレジストの除去として酸素プラズマを利用されている。酸素プラズマ中には同時に生成するアルギンの大きな成分が含まれており、製造する半導体装置に悪影響を及ぼす恐れがあるが、本発明の負電荷酸素原子の製造装置では、負電荷酸素原子のみであるのみであって、半導体製造装置に悪影響を及ぼすことはない。

また、イオン注入等によってレジスト、無機物等の場合には、酸素プラズマによっても除去することが可能であるが、そのような場合にも負電荷酸素原子の有する大きな反応性により、短時間で処理が可能である。

第 5 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第 5 図 (A) は、負電荷酸素原子の製造装置の全体の構成図を示す図である。

負電荷酸素原子の製造装置 1 は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体 2 を有し、焼成体 2 の表面に電極 3 が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段 4 が設けられている。また、隔壁 5 によって、酸素

供給室 6 と、負電荷酸素原子生成室 7 とに分離されている。

酸素供給室 6 には、酸素供給源 8 が接続されており、負電荷酸素原子生成室 7 には、減圧装置 9 が接続されている。

また、負電荷酸素原子生成室 7 には、焼成体 2 に密着して陰極 3 を設けた面と反対側には、間隔保持部材 24 が配置されて、陰極 3 と陽極 25 の間には、電源 11 から電圧が印加されている。

陰極 3 と陽極 25 は焼成体 2 および間隔保持部材 24 を介して対向しているの
で、陽極を空間に配置した場合に比べて間隔が小さいので、焼成体 2 にはわずかな電圧で大きな電界強度を与えることが可能となる。

10 また、制御電極 26 を配置して、制御電源 27 から電圧を印加することによって陽極側から引き出された負電荷酸素原子 A の流れを制御することができる。その結果、被処理物 28 の任意の部分に照射することが可能なり、被処理物 28 の表面に酸化物を形成したり、あるいは被処理物の表面の物質の除去等の処理が行なわれる。

15 間隔保持部材 24 には、酸化環境において安定な各種のセラミックスを用いることができるが、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等を用いることができる。

また、間隔保持部材 24 は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等のセラミックスによって多数の開口部を有する部材を作製して、表面に金属からなる電
20 極を形成した後に、カルシウムアルミニウム複合酸化物上に密着して配置することができる。

また、カルシウムアルミニウム複合酸化物層上に、アルミナ、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等をプラズマ溶射等の真空成膜法によって成膜した後、更に金属電極層を成膜し、所定の開口パターンを有するマスクを用いて、負
25 電荷酸素原子の引出用の開口を形成しても良い。

第 5 図 (B) に間隔保持部材の一例を示す平面図である。

間隔保持部材 24 は、第 5 図 (B) に示すように格子状の部材、あるいは多孔板等の部材を用いることができ、その表面に陽極を積層することにより、焼成体の全面に均等な電界を印加することができ、焼成体の全面から均等に負電荷酸素

原子を放出させることができる。間隔保持部材の表面に直接成膜することができる。

第6図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた処理装置の一例を説明する図である。

- 5 処理装置20は、処理槽21の内部に負電荷酸素原子の製造装置1を備えており、カルシウムアルミニウム複合粉体2の表面に陰極3が配置され、加熱用ヒータ等4が設けられており、隔壁5によって酸素供給室6と処理槽21とに分離されている。

酸素供給室6には、酸素供給源7が接続されており、処理槽21には、減圧装置9が接続されている。

処理槽21内部には、導電性の被処理物26と陰極との間に電圧が印加され、被処理物は負電荷酸素原子の供給源から引き出された負電荷酸素原子Aが被処理物の表面に到達して表面の酸化、表面の物質の除去等の処理が行われる。

- 15 次に、本発明を実施例に基づいて説明する。
- 実施例1

平均粒径が1 μm の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをとを両者のモル比(CaCO₃:Al₂O₃)が12:1となるように混合し、乾燥空気中で1350℃で6時間焼成し、焼成粉末を得る。

- 20 得られた焼成粉末を成形器で9.8MPaにて直径15mm、厚さ1mmの円盤状のペレットを作製した。

次にこのペレットを乾燥空気中で650℃で6時間加熱し、ペレット状の焼成体を得た。

- 25 得られた焼成体の一方の平面にペースト（日本金液製）を塗布し、650℃で加熱して乾燥させ、厚さ5 μm の陰極を形成させた。

焼成体を第2図に示すように、処理装置に装着し、負電荷酸素原子生成室内には、陰極との電極間距離が10mmの陽極を配置した。

また、ターゲットとして二次電極管を陽極から100mm離れた位置に設

置した。

負電荷酸素原子生成室内の圧力が $3.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に減圧したが、焼成体からの漏洩はなかった。

次に、負電荷酸素原子生成室内の圧力を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に保持した状態で、焼成体上に取り付けたヒーターによって焼成体の温度を 700°C に昇温させ、陽極と陰極との間に 500 V の電圧を印加した。その結果、両電極間には、電流計 12 によって $1 \mu\text{A}$ 電流が観測された。

次に、電圧を印加しながら、二次電子倍增管からの負電荷酸素原子を四重極質量分析計で分析し、その質量分析を行った。その結果を第 7 図に示す。

10 質量数 16 にピークが見られ、負電荷酸素原子の発生を確認することができた。

実施例 2

実施例 1 と同様の条件で調製したシリウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成粉末を成形器で 9.81 MPa の圧力下で長さ 200 mm 、外径 20 mm 、内径 8 mm の円筒状の成形体を作製した。

15 次に、この成形体を乾燥空気中において 650°C で 6 時間加熱し、円筒状の焼成体を得た。

得られた焼成体の内面に金ペースト（日本金液製）を塗布し、 650°C に加熱して乾燥させ、内面に厚さ $5 \mu\text{m}$ の陰極を形成した。

第 3 図に示すように、焼成体をホルダーに装着し、負電荷酸素原子生成室内には、20 陰極との電極間距離が 10 mm の円筒状に網状ステンレス鋼（SUS 304）製の陽極を配置した。

また、ターゲットとして二次電子倍增管を陽極から 100 mm 離れた位置に設置した。

25 負電荷酸素原子生成室内の圧力が $3.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ に減圧したが、焼成体からの漏洩はなかった。

次に、焼成体上に取り付けたヒーターによって焼成体の温度を 700°C に昇温させ、陽極と陰極との間に 500 V の電圧を印加した。その結果、両電極間には、電流計 12 によって $3 \mu\text{A}$ の電流が観測された。

次に、電圧を印加しながら、二次電子倍增管からの負電荷酸素原子を四重極質

量分析計で分析し、その質量分析を行った。その電圧の印加から2時間経過後の質量分析の結果を調べたところ、第7図の結果と同様であった。

このことから、電圧を印加することにより、負電荷酸素原子が連続して発生することがわかる。

5 実施例3

実施例2において、ターゲットとして直径20mm、厚さ1mmのシリコンウエハを装着した点を除き、実施例2と同様にして、負電荷酸素原子を30分間照射した。

照射後のシリコンウエハ表面に形成された酸化膜の厚さを、膜厚測定装置（U
10 LVAC製 ESM-1Aエリプソメータ）を用いて測定したところ、厚さ25nmであった。また、形成された膜を、X線光電子分光分析装置（島津製作所製 ESCA-3200）によって、アルゴンでエッチングした膜組成を観察した。その結果を、図8に示す。表面に酸化ケイ素（ SiO_2 ）が生成したことが確認できた。

15 比較例1

実施例2において、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる円筒に代えて、長さ200mm、外径20mm、内径2mmのイットリア安定化ジルコニア固体電解質円筒（ニッカトー製）を用いた点を除き、実施例2と同様にして測定を行った。

20 測定電流は3nAであり、実施例2に比べて、1/1000の電流値であり、極わずかな負電荷酸素原子が生成するのみであった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、カルシウムアルミニウム複合酸化物の有する特性を利用した
25 ので、大きな放電エネルギーを必要とせずに、負電荷酸素原子の効率的な製造が可能であり、各種の酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜等の製造、アッシング工程、食品の防かび、魚介類の鮮度保持などの各種の分野において使用可能な極めて有用なものである。

請求の範囲

1. 負電荷酸素原子の製造方法において、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材の一方の面に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には、陽極を配置し、陰極側には、酸素を供給して陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする負電荷酸素原子の製造方法。
2. 200℃ないし1000℃の温度に加熱しながら電圧を印加する請求項1記載の負電荷酸素原子の製造方法。
3. カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造したものであることを特徴とする請求項1記載の負電荷酸素原子の製造方法。
4. カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを1300℃ないし1450℃の焼成温度で焼成したものであることを特徴とする請求項3記載の負電荷酸素原子の製造方法。
5. 酸素ガス分圧が10kPa以上、水蒸気分圧が 10^{-3} Pa以下の乾燥酸素雰囲気中で焼成したものであることを特徴とする請求項3記載の負電荷酸素原子の製造方法。
6. カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であることを特徴とする請求項3記載の負電荷酸素原子の製造方法。
7. 負電荷酸素原子の製造装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けたことを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置。
8. 陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間

を設けて配置されたことを特徴とする請求項7記載の負電荷酸素原子の製造装置。

9. カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて導電性の被処理物を陽極に代えて配置し、導電性の被処理物と陰極との間に通電することを特徴とする請求項8記載の負電荷酸素原子の製造装置。

10. 陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に密着した間隔保持部材上に設けたことを特徴とする請求項7記載の負電荷酸素原子の製造装置。

11. 陽極と負電荷酸素原子による被処理物との間に、制御電極を配置したことを特徴とする請求項9記載の負電荷酸素原子の製造装置。

12. カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造したものであることを特徴とする請求項7記載の負電荷酸素原子の製造装置。

13. カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であることを特徴とする請求項12記載の負電荷酸素原子の製造装置。

14. 負電荷酸素原子による処理装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けるとともに、陽極の陰極とは反対側には、被処理物を配置したことを特徴とする負電荷酸素原子による処理装置。

図 1

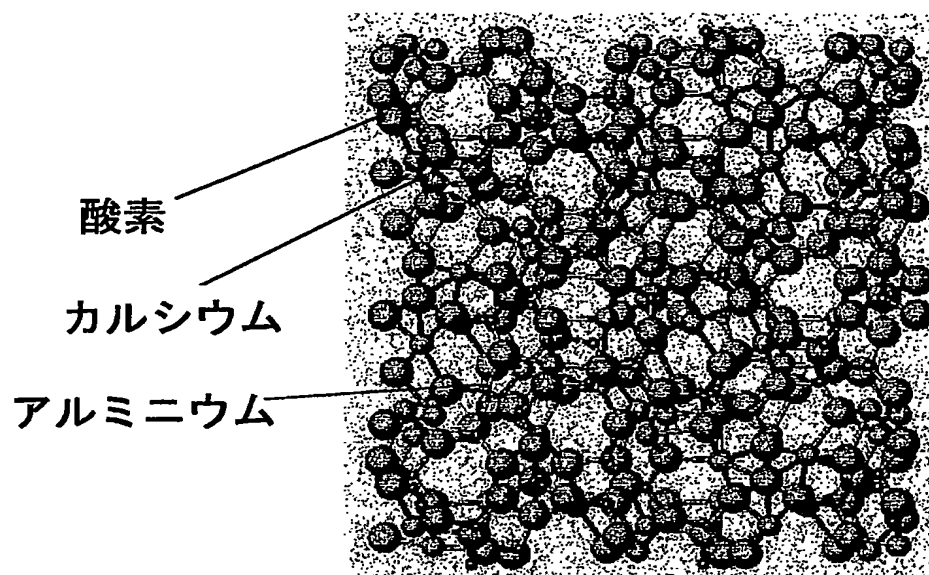
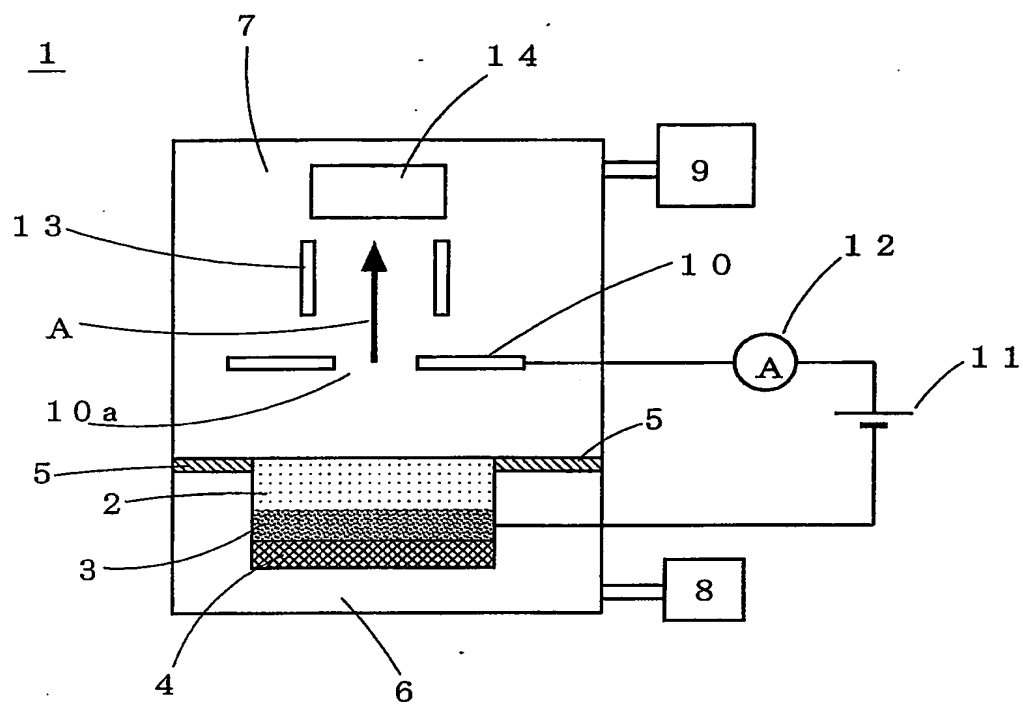


図 2



3/8

図 3

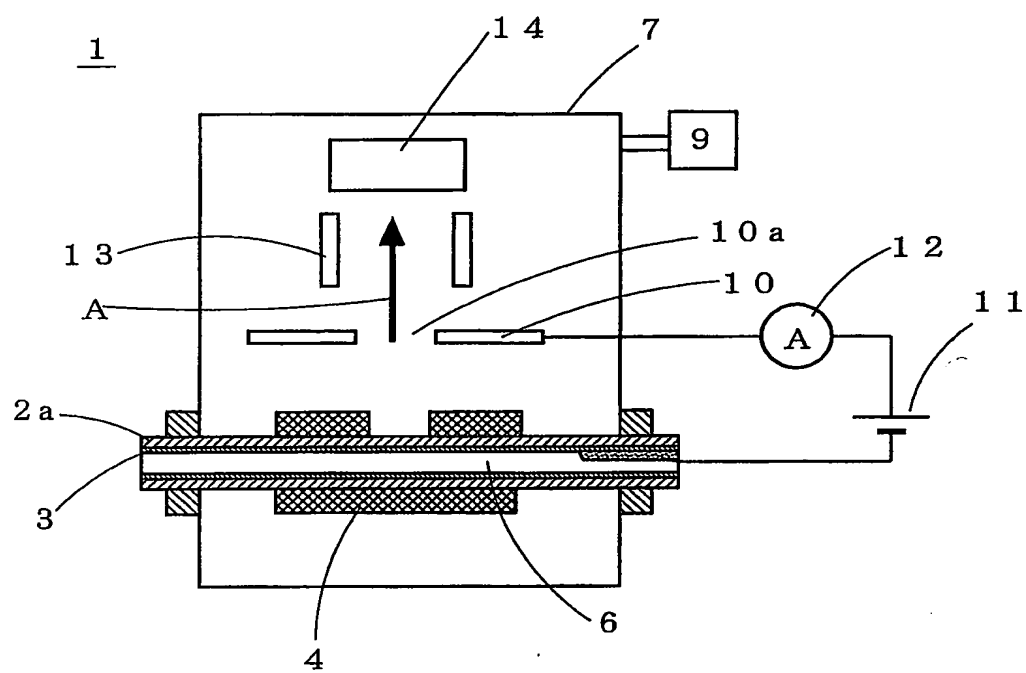
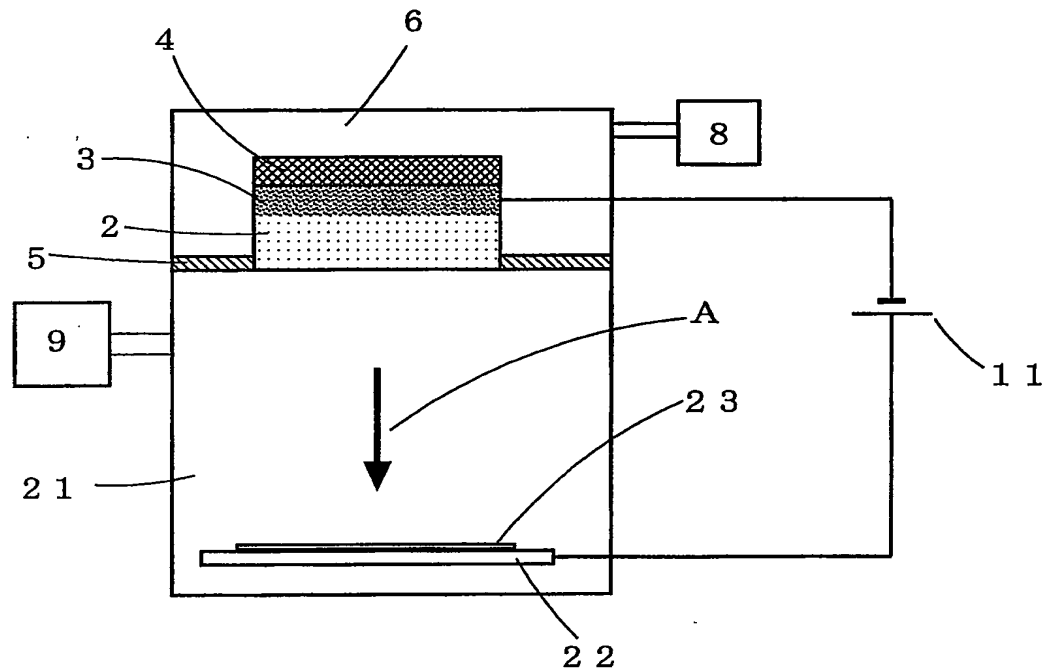


図 4

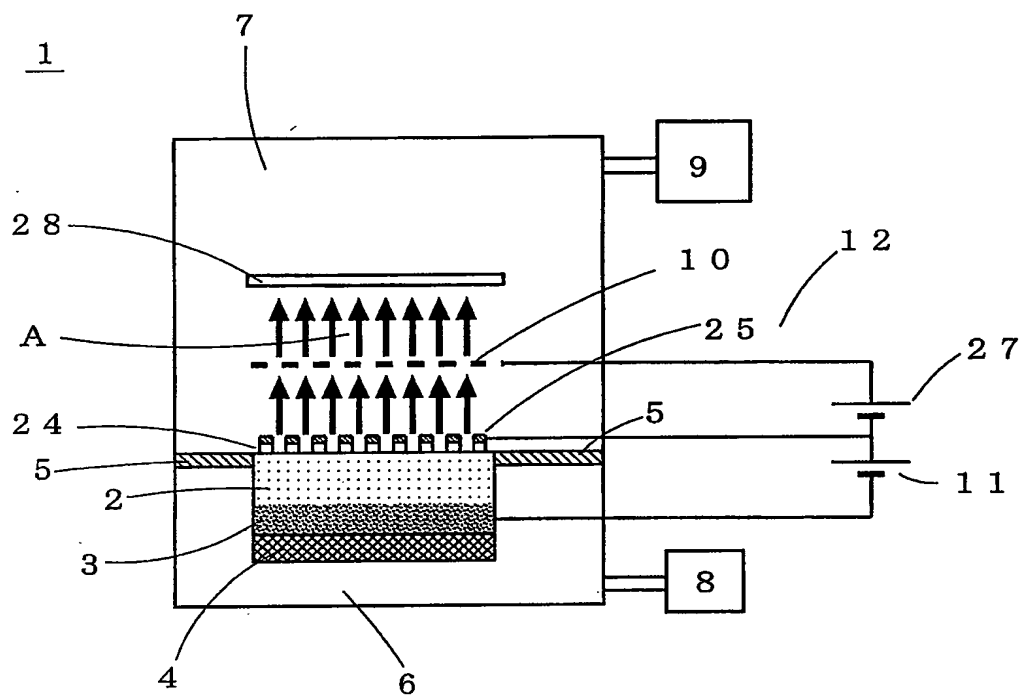
2 0



5/8

図 5

(A)



(B)

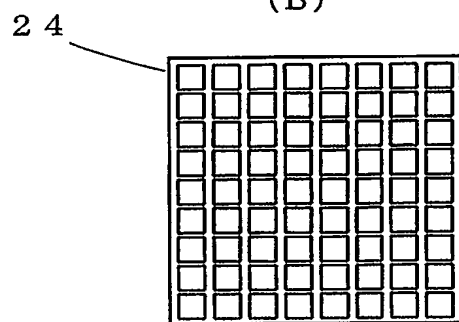
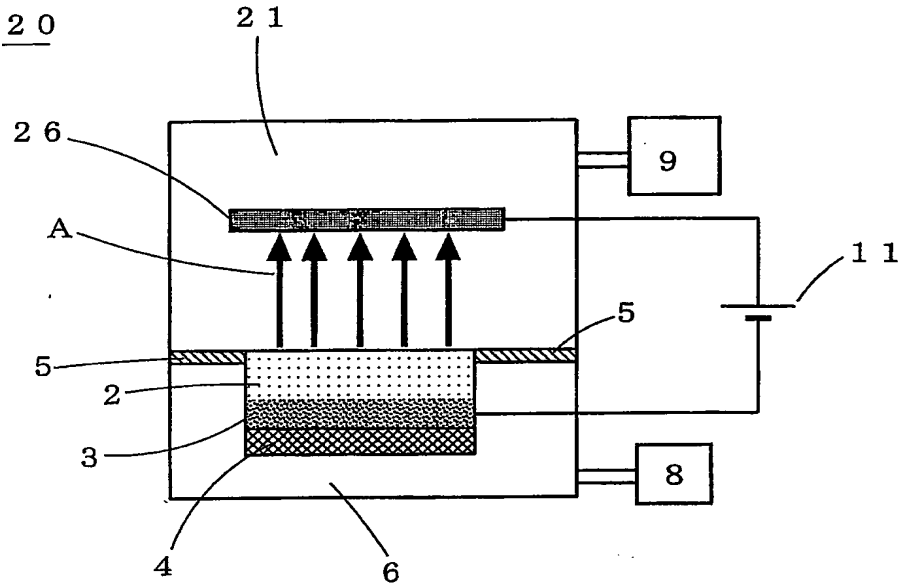
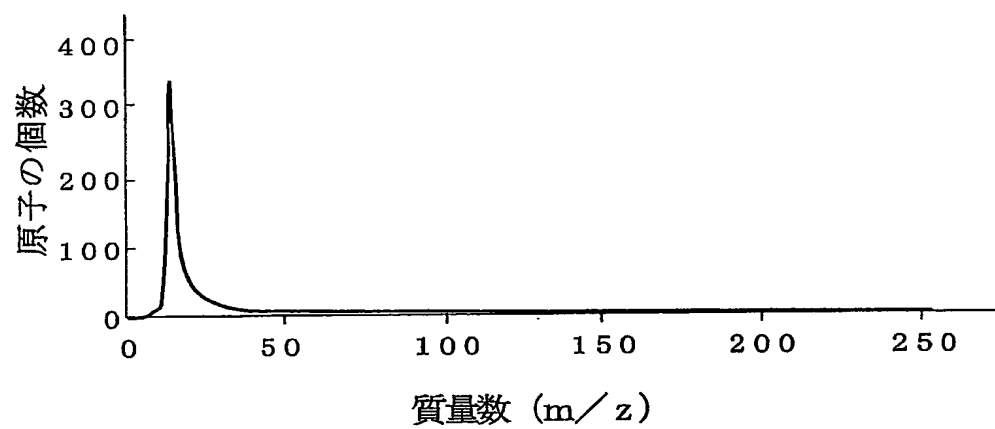


図 6



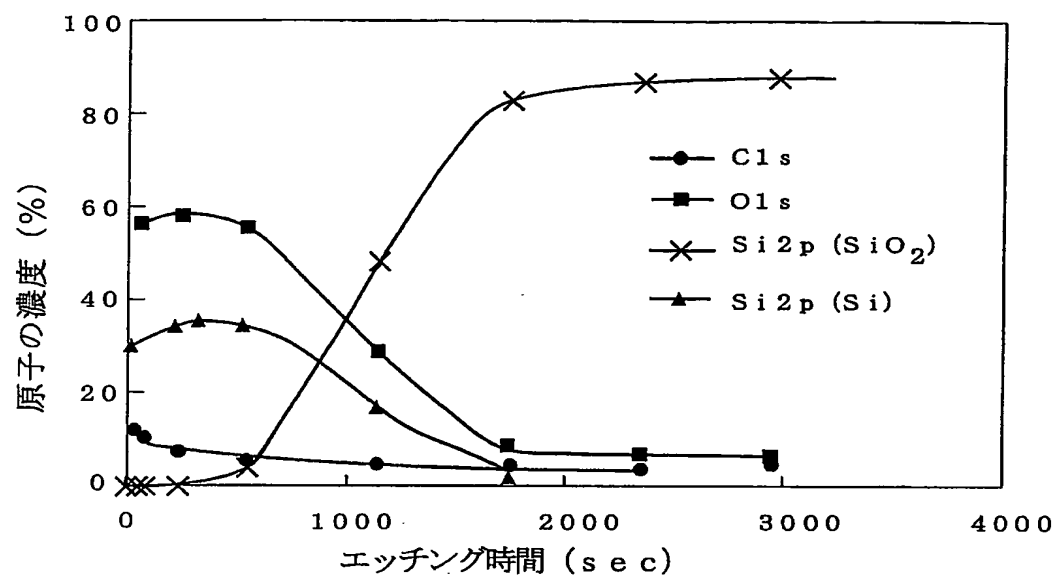
7/8

図 7



8/8

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/12959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B13/02, B01J19/08, H01T23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B13/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96/17803 A1 (Kao Corp.), 13 June, 1996 (13.06.96), Full text & JP 3337473 B2 & US 5595643 A	1-14
Y	JP 09-110599 A (Kao Corp.), 28 April, 1997 (28.04.97), Full text (Family: none)	14
Y	WO 01/79115 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 25 October, 2001 (25.10.01), Full text & JP 2002-3218 A & EP 1215173 A1 & US 2002/172726 A1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "B" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 March, 2003 (20.03.03)Date of mailing of the international search report
01 April, 2003 (01.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ C01B13/02, B01J19/08, H01T23/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ C01B13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI, CA

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 96/17803 A1 (花王株式会社) 1996. 06. 13 全文 & JP 3337473 B2 & US 5595643 A	1-14
Y	JP 09-110599 A (花王株式会社) 1997. 04. 28 全文 (ファミリーなし)	14
Y	WO 01/79115 A1 (科学技術振興事業団) 2001. 10. 25 全文 & JP 2002-3218 A & EP 1215173 A1 & US 2002/172726 A1	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 03. 03

国際調査報告の発送日

01.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465